N° D'ORDRE :
203

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN SUPRIN

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ESTERS ARYLCÉTOPARACONIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juillet 1947 devant la Commission d'examen.

MM. GAULT..... *Président.*
CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **SUPRIN.**
Prénoms : **Jean-René.**

Date de la soutenance : 28 juillet 1947.
Numéro d'ordre : 203.

SUPRIN (Jean). — Contribution à l'étude des esters arylcétoparaconiques. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 34 p.

Th. Ing. Doc. Paris, 1950. N° 203.

SUPRIN (Jean). — Contribution à l'étude des esters arylcétoparaconiques. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 34 p.

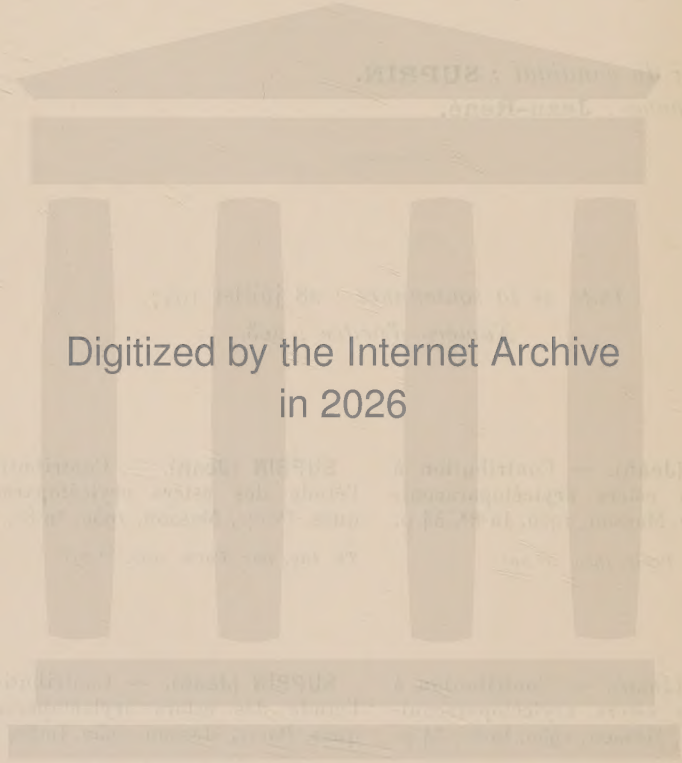
Th. Ing. Doc. Paris, 1950. N° 203.

SUPRIN (Jean). — Contribution à l'étude des esters arylcétoparaconiques. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 34 p.

Th. Ing. Doc. Paris, 1950. N° 203.

SUPRIN (Jean). — Contribution à l'étude des esters arylcétoparaconiques. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 34 p.

Th. Ing. Doc. Paris, 1950. N° 203.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0033

N° d'ordre :
203

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN SUPRIN

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ESTERS ARYLCÉTOPARACONIQUES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juillet 1947 devant la Commission d'examen.

MM. GAULT..... *Président.*
CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
H. BEGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
H. GAULT	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUISTE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés et Zoologie.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LEROY.....		Mécanique théorique des des fluides.
FAVARD.....		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C.B.).
A. CHRÉTIEN		Analyses et mesures chimiques.
P. DRACH.....		Evolution des êtres organisés.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER	T	Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P.C.B.
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND.....		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie Biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.

Secretaire..... CH. MONIER

RIJKSUNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Mon Maitre

Monsieur Henry GAULT
Professeur à la Sorbonne

Hommage de profonde gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Témoignage de vive affection

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ESTERS ARYLCÉTOPARACONIQUES

Par J. SUPRIN

INTRODUCTION

Ces recherches ont été entreprises dans le but d'apporter une contribution à l'étude des cycles céto-γ-butyrolactoniques, en vue, en particulier de l'obtention des hydroxycéto-γ-butyrolactones, dont on doit admettre qu'elles sont en équilibre avec leur forme énolique acide (1).

Les seuls termes actuellement connus de cette série sont :

1° *L'acide hydroxytétronique* dont la synthèse totale a été réalisée par F. Micheel et F. Jung (2) par action de l'éthylate de sodium sur l'ester éthylique de l'acide glycolylglycolique dont les deux fonctions alcool sont bloquées par benzoylation.

2° *L'acide ascorbique, ou vitamine C et ses différents isomères* dont la synthèse partielle a été réalisée par T. Reichstein ; A. Grussner ; R. Oppenauer d'une part et W. N. Haworth et E. L. Hirst d'autre part (3).

Les composés que nous avons pris comme point de départ pour obtenir les hydroxycéto-γ-butyrolactones sont les esters céto-γ-butyrolactone-carboxyliques (esters cétoparaconiques) et en fait notre étude porte uniquement sur les cycles cétobutyrolactoniques dans lesquels le radical R est un radical aromatique. Nous avons pris comme matière

---

(1) F. Micheel et W. Schulte, *Liebig's Annalen der Chemie*, 1935, **519**, 90.

(2) F. Micheel et F. Jung, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1933, **66**, 1291.

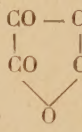
C. Woie, *Liebig's Annalen der Chemie*, 1896, **291**, 231.

(3) T. Reichstein, A. Grussner et R. Oppenauer *Helvetia, Chemica Acta*, 1933, **16**, 561 et 1019 ; 1934, **17**, 510 ; *Nature, London*, 1933, **132**, 280.

W. N. Haworth et E. L. Hirst, *Journal de la Société de chimie industrielle*, 1933, **52**, 645 ; *Helvetia, Chemica Acta*, 1934, **17**, 520.

Sivadjan, *Chimie des vitamines et des hormones*.

première les esters arylcétoparaconiques et principalement l'ester phénylcétoparaconique.



Un certain nombre d'esters cétoparaconiques sont actuellement connus.

En série aliphatique, H. Gault et ses collaborateurs ont préparé les esters cétoparaconiques (1) et (2), méthylcétoparaconique (2), hexylcétoparaconique, dihydroxyéthylcétoparaconique, ainsi que les esters monochlorométhylcétoparaconique (3), trichlorométhylcétoparaconique (3) et dibromoéthylcétoparaconique (3) par condensation directe de l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique respectivement avec le formol, l'acétaldéhyde, l'œnanthol, l'aldéhyde glycérique, le monochloracétaldéhyde, le chloral et l'aldéhyde dibromopropionique.

En série aromatique, l'ester phénylcétoparaconique, le premier des esters cétoparaconiques qui ait été obtenu, a été préparé tout d'abord par Wislicenus par condensation de l'ester oxalacétique libre avec le benzaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique en milieu anhydre (4).

H. Gault a préparé toute une série d'esters arylcétoparaconiques en condensant l'ester oxalacétique avec différents aldéhydes aromatiques en présence de diéthylamine. Il a ainsi obtenu les énolates de diéthylamine des esters arylcétoparaconiques, qui, décomposés par un acide minéral dilué, libéraient l'ester arylcétoparaconique correspondant (5).

H. Gault a émis par la suite une hypothèse (1) qu'il a généralisée ultérieurement (6) et qui donne une explication du mécanisme de la condensation des aldéhydes avec l'ester oxalacétique et plus généralement avec les composés carboxylés susceptibles de prendre la forme énolique.

D'après cette hypothèse, dans un premier temps l'aldéhyde à l'état de chlorhydrate (condensation en présence d'acide chlorhydrique) ou d'hydrate (condensation en présence de bases) se fixe sur la double liaison énolique de l'ester oxalacétique avec formation d'un cétol instable.

Dans le cas où l'aldéhyde mis en œuvre est un aldéhyde acyclique, ce cétol peut, si l'ester oxalacétique est en excès, fixer une deuxième

---

(1) H. Gault et R. Durand, *Comptes rendus*, 1943, 216, 848-850.

(2) H. Gault et G. Fischhof, *Comptes rendus*, 1946, 222, 1299-1301.

(3) H. Gault et L. Erichomovitch, *Comptes rendus*, 1946, 222, 294-295.

(4) W. Wislicenus, *Ber. der Deuts. Chem. Gesells.* 1892, 25, 3448 ; 1893, 26, 2144.

(5) H. Gault, *Bulletin de la Société Chimique*, [3], 1906, 35, 1264.

(6) H. Gault, *Comptes rendus*, 1946, 222, 396-398.

molécule de cet ester et former un ester alcoylidène-bis-oxalacétique (1).

Si au contraire l'ester oxalacétique n'est pas en excès, le cétol intermédiaire se lactonise spontanément en ester alcoylcétoparaconique.

Dans le cas où l'aldéhyde mis en œuvre est un aldéhyde aromatique, cette réaction de lactonisation est la seule qui ait pu être observée, jusqu'à présent, même si l'ester oxalacétique est en excès par rapport à l'aldéhyde (2).

Les esters cétoparaconiques se présentent sous deux formes tautomériques en équilibre l'une avec l'autre.

Les esters cétoparaconiques de la forme cétonique renferment en effet un hydrogène en α par rapport au groupe carboxyle, qui jouit des mêmes propriétés que l'hydrogène acide de l'ester oxalacétique lui même, et, en particulier, migre sur l'oxygène de la fonction cétonique avec formation du tautomère énolique acide.

L'hydrogène énolique peut être substitué par un métal avec formation de sels (sels de fer rouge avec le perchlorure de fer), et, par son acidité même, permet le dosage de l'ester cétoparaconique à l'aide d'une solution alcaline titrée (3) et (4).

Dans la première partie de ce travail, nous avons cherché et réussi à condenser directement les aldéhydes aromatiques avec l'ester oxalacétique pris sous forme d'énolate de potassium en suspension aqueuse et en l'absence de tout catalyseur. Nous avons ainsi vérifié les vues de H. Gault sur le mécanisme de la condensation de l'ester oxalacétique avec les aldéhydes.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés des esters arylcétoparaconiques afin de déterminer les conditions de stabilité du cycle cétobutyrolactonique vis-à-vis des divers agents acides et alcalins, et recherché différentes méthodes de préparations des arylhydroxycétobutyrolactones à partir de ces esters.

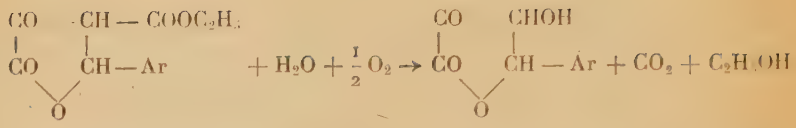
La solubilité des aldéhydes aromatiques que nous avons mis en œuvre est, si faible soit-elle, suffisante pour que la réaction de condensation puisse s'établir en milieu aqueux.

D'autre part, nous sommes en mesure de préciser, grâce aux recherches effectuées par G. Fischhof, que l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique présente une remarquable stabilité à l'égard des agents d'hydrolyse et qu'en particulier il n'est absolument pas hydrolysé par une agitation prolongée avec de l'eau à la température ordinaire.

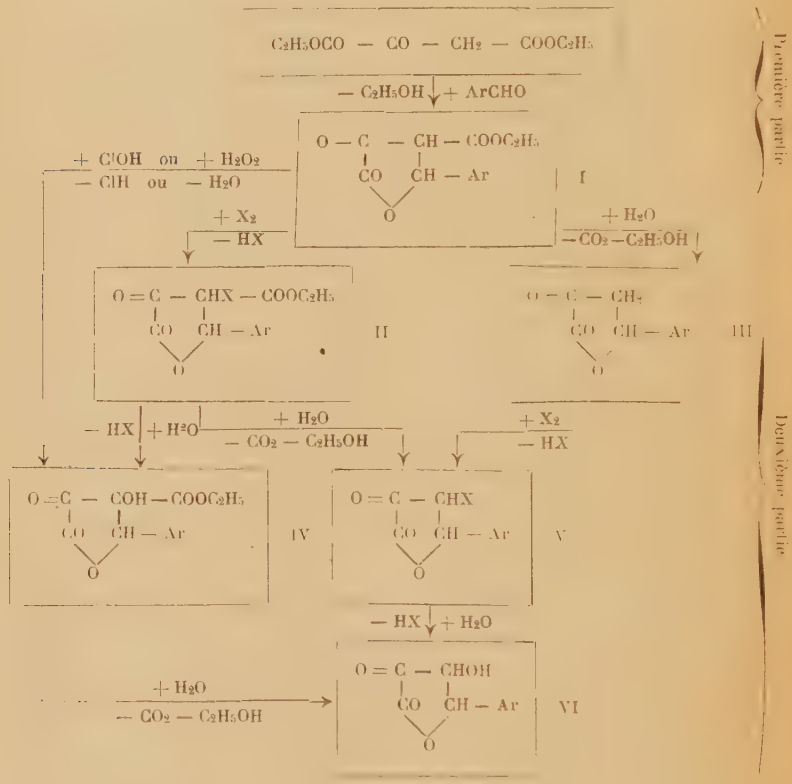
La réaction globale de passage d'un ester cétoparaconique à l'hydroxycétobutyrolactone correspondante se ramènerait à une double réaction d'hydrolyse et d'oxydation.

---

(1) H. Gault, *Bulletin de la Société Chimique*, [4], 1907, 1, 2140.
(2) H. Gault, *Loc. cit.*, p. 2.
(3) H. Gault et R. Durand, *Loc. cit.*, p. 2.
(4) W. Wislicenus, *Loc. cit.*, p. 2.



Ces méthodes peuvent être classées en trois groupes qui correspondent chacun à un chapitre de cette partie.



Chapitre premier

Les premiers essais que nous avons effectués en vue d'obtenir les hydroxycétobutyrolactones VI) prennent tous comme point de départ les dérivés α-halogénés des esters cétoparaconiques (II), préparés eux-mêmes très facilement par action directe du brome ou du chlore en *milieu aqueux* sur ces esters (I).

Le passage des esters halogénocétoparaconiques (II) aux hydroxycétobutyrolactones (VI) peut théoriquement se faire soit par substitution

de l'atome d'halogène par un hydroxyle avec décarboxylation consécutive de l'ester hydroxycétoparaconique obtenu (IV), soit par décarboxylation préalable de l'ester halogénocétoparaconique (II) et substitution du groupe hydroxyle à l'atome d'halogène des halogénocétobutyrolactones obtenues (V).

Nous classons donc en deux sous-groupes les essais correspondants à chacune de ces deux techniques.

Sous-groupe A. — 1° Hydrolyse alcaline ménagée des esters halogénocétoparaconiques avec formation des esters hydroxycétoparaconiques puis décarboxylation de ces esters par hydrolyse acide.

En raison de la fragilité des cycles cétobutyrolactoniques au regard des alcalis, nous n'avons jamais fondé beaucoup d'espoir sur cette technique et l'expérience a confirmé nos craintes.

2° Substitution de la fonction amine à l'atome d'halogène et diazotation consécutive. Décomposition des sels de diazonium obtenus en esters hydroxycétoparaconiques puis décarboxylation de ces esters par hydrolyse acide.

Mais dans ce cas également, nous n'avons pu obtenir les résultats que nous escomptions, les cycles cétobutyrolactoniques étant tout aussi sensibles à l'action de l'ammoniac qu'à celle des lessives alcalines.

3° Transformation des esters α-halogénocétoparaconiques (esters halohydriques des dérivés hydroxycétoparaconiques) en esters formiques ou acétiques par la méthode classique et hydrolyse consécutive de ces esters ; puis décarboxylation acide des esters hydroxycétoparaconiques obtenus.

Les essais entrepris dans cette voie ont dû être interrompus.

Sous-groupe B. — Les essais précédents nous ayant démontré la fragilité du cycle cétobutyrolactonique des esters α-halogénocétoparaconiques (II) vis-à-vis des agents d'hydrolyse alcalins, nous avons eu recours à une technique différente consistant à soumettre d'abord ces esters (II) à l'hydrolyse acide en vue d'obtenir les halogénocétobutyrolactones (V) dont nous escomptions la stabilité aux alcalis du fait qu'elles ne renferment plus le complexe β-cétonique.

1° Hydrolyse alcaline ménagée des halogénocétobutyrolactones.

2° Substitution de la fonction amine à l'atome d'halogène, diazotation consécutive et décomposition du sel de diazonium obtenu.

Chapitre II

Ce chapitre a trait à nos essais de préparation des hydroxycétobutyrolactones (VI) en passant par l'intermédiaire des cétobutyrolactones (III) que nous espérions pouvoir obtenir facilement en décarboxylant les esters cétoparaconiques (I) par hydrolyse acide.

Par fixation sur ces cétobutyrolactones (III) d'un atome d'halogène, nous espérions former les halogénocétobutyrolactones (V) dans lesquelles nous eussions pu substituer le groupe hydroxyle à l'atome d'halogène suivant les méthodes que nous avons déjà exposées (voir p. 5).

Chapitre III

Parallèlement à ces travaux, nous avons tenté de préparer les hydroxycétobutyrolactones (VI) en passant par l'intermédiaire des esters hydroxycétoparaconiques (IV) que nous pouvions espérer obtenir directement à partir des esters cétoparaconiques (I) par l'une des deux réactions suivantes :

1° Fixation d'une molécule d'acide hypochloreux sur la double liaison énolique des esters cétoparaconiques avec formation soit :

a) des esters hydroxycétoparaconiques.

b) des esters chlorocétoparaconiques.

C'est cette deuxième réaction qui a lieu, en réalité (voir p. 32).

2° Fixation des éléments de l'eau oxygénée sur la double liaison énolique des esters cétoparaconiques.

Il suffirait ensuite de décarboxyler ces esters hydroxycétoparaconiques (IV) par hydrolyse acide pour obtenir des hydroxycétobutyrolactones correspondantes (VI).

Ce travail fait partie d'une série de recherches entreprises sous la direction de H. Gault sur les esters cétoparaconiques.

Les résultats que nous avons obtenus au cours de notre étude sur l'ester phényl-cétoparaconique dont le groupe hydrocarboné substituant en position 4 est le radical hexacarboné aromatique C_6H_5 sont à rapprocher de ceux de l'étude de R. Ritter sur l'ester hexyl-cétoparaconique dont le groupe hydrocarboné substituant est le radical hexacarboné acyclique C_6H_{13}.

Ces recherches ont pu être entreprises grâce à l'appui du Centre National de la Recherche Scientifique qui a bien voulu m'accorder une bourse de formation, et à qui j'adresse mes remerciements.

Elles ont été inspirées par M. H. Gault, Professeur à la Sorbonne, et exécutées entièrement dans son laboratoire, sous sa direction et avec l'aide de ses bienveillants conseils.

Avant d'exposer les résultats de nos recherches je lui adresse l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

Ma gratitude va aussi à MM. Chrétien et Champetier qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de ma thèse.

J'adresse également mes remerciements à ma femme et à mes camarades pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de mon travail.

PREMIÈRE PARTIE

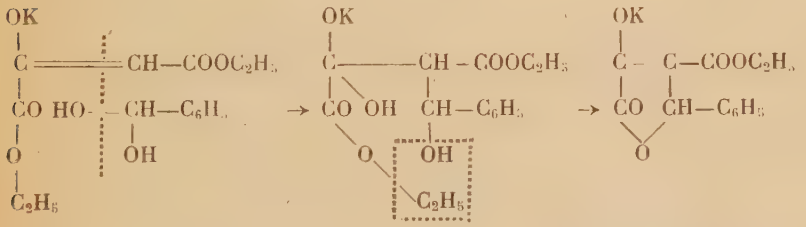
PRÉPARATION DES ESTERS ARYLCÉTOPARACONIQUES

Nous avons cherché à appliquer pour l'obtention de ces esters la méthode précédemment décrite de préparation du premier terme de la série des esters cétoparaconiques (1), en fixant directement l'aldéhyde aromatique en milieu aqueux sur l'énolate alcalin de l'ester oxalacétique.

1° Condensation de l'ester oxalacétique avec le benzaldéhyde (2). — La condensation de l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique avec le benzaldéhyde s'effectue selon un processus tout à fait analogue à celui de la condensation avec le formol (1).

Comme nous l'avons déjà indiqué, la réaction peut s'établir en phase aqueuse en raison de la solubilité, si faible soit-elle, du benzaldéhyde dans l'eau (1 partie de benzaldéhyde pour 300 parties d'eau) (3).

D'autre part, la suspension formée est nettement neutre pendant la durée de la condensation. C'est-à-dire que dans les conditions de l'essai, l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique ne subit aucune hydrolyse et que, par conséquent, la réaction de cétolisation ne s'effectue pas sous l'influence catalytique de la potasse que cette hydrolyse aurait pu libérer.



Mode opératoire. — 226 g. d'énolate oxalacétique de potassium (1 mol.) sont mis en suspension dans 800 cm³ d'eau, à la température ordinaire, de façon à obtenir une bouillie fluide.

La bouillie ainsi préparée est agitée pendant trois heures au moins avec 116 g. d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé (1,1 mol.).

---

(1) H. Gault et R. Durand, *C. R.*, 1943, **216**, 848 860.
(2) H. Gault et J. Suprin, *C. R.*, 1946, **222**, 86-88 et 185-186.
(3) Fluckiger, *Archiv der Pharmacie*, **207**, 103.

La seule modification visible que l'on observe au cours de la condensation est une disparition progressive de la coloration jaunâtre de l'énolate. Le produit solide final est l'énolate de potassium de l'ester phényl-cétoparaconique formé que l'on essore et lave à l'alcool pour éliminer le benzaldéhyde qui n'a pas réagi.

Cet énolate est ensuite agité pendant une demi-heure avec 250 g. d'acide chlorhydrique à 5o o/o pour libérer l'ester phényl-cétoparaconique : $C_{13}H_{12}O_5$.

Après essorage et lavage à l'eau, on obtient 208 g. d'un produit presque pur que l'on peut purifier plus complètement par recristallisation dans l'alcool. Il fond à 104-105°. Rendement 84 o o.

Caractérisation du produit obtenu. — Nous avons aussi préparé l'ester phényl-cétoparaconique suivant les techniques indiquées par Wislicenus (1) d'une part et par H. Gault (2) d'autre part.

1) Dans un mélange de 106 g. de benzaldéhyde (1 mol.) et de 188 g. d'ester oxalacétique sec (1 mol.) fraîchement préparé à partir de l'énolate de potassium, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique séché par passage dans un flacon laveur à acide sulfurique. Le mélange de benzaldéhyde et d'ester oxalacétique est légèrement chauffé au début de la réaction pour obtenir une absorption rapide ; il est refroidi ensuite par un mélange de glace et de sel, jusqu'à saturation totale. Quand l'absorption est terminée, le mélange est abandonné pendant vingt-quatre heures à l'abri de l'humidité, après quoi il se prend en masse.

L'ester phényl-cétoparaconique formé est essoré et lavé à l'eau, puis séché : 174 g. Après recristallisation dans l'alcool, il fond à 104-105°. Rendement 70 o/o.

Le mélange de l'ester phényl-cétoparaconique, ainsi préparé, avec le produit solide obtenu par condensation du benzaldéhyde avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique en suspension aqueuse fond à 104-105°.

Ce dernier produit est donc bien l'ester phényl-cétoparaconique.

2) Dans un mélange de 106 g. de benzaldéhyde (1 mol.) et de 188 g. d'ester oxalacétique (1 mol.) préparé comme précédemment à partir de l'énolate de potassium, on verse en une seule fois, sans refroidir, une quantité équimoléculaire de diéthylamine, soit : 121 g.

Il se produit un échauffement notable. Le liquide se colore en bleu foncé et se prend en masse. Le produit solide formé est repris par un peu d'alcool, essoré, lavé à l'alcool, dans lequel on le recristallise.

On obtient ainsi des cristaux blancs fondant en se décomposant vers 165° et qui ont été caractérisés par H. Gault comme étant l'énolate de diéthylamine de l'ester phényl-cétoparaconique (2).

---

(1) W. Wislicenus, *Loc. cit.*, p. 2.
(2) H. Gault, *Loc. cit.*, p. 2.

Il suffit d'agiter la solution éthérée de cet énolate avec de l'acide sulfurique à 20 o/o pour obtenir un liquide qui se prend en masse par refroidissement et qui a été identifié avec l'ester phényl-cétoparaconique. Le rendement est quantitatif.

Cet ester phényl-cétoparaconique, après recristallisation dans l'alcool, fond à 104-105°.

Le mélange avec le produit obtenu par condensation du benzaldéhyde avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique en suspension aqueuse, fond à 104-105°. On identifie donc ainsi le produit avec l'ester phényl-cétoparaconique.

2° Condensation de l'ester oxalacétique avec l'aldéhyde salicylique. — H. Gault avait déjà condensé l'ester oxalacétique avec l'aldéhyde salicylique en opérant en présence d'acide chlorhydrique ou en passant par l'intermédiaire de l'énolate de diéthylamine, mais il avait obtenu le salicylidène-monoxalacétate d'éthyle ou son chlorhydrate et non l'ester *o*-hydroxycétoparaconique (1).

Le mécanisme de cette réaction trouve encore son explication dans l'hypothèse de la formation du cétol instable, mais dans ce cas particulier, au lieu qu'il s'élimine une molécule d'alcool entre le groupe hydroxyle et le groupe carboxyle, il s'élimine une molécule d'eau entre cet hydroxyle et l'atome d'hydrogène de l'atome de carbone voisin.

Nous avons pu préparer l'ester *o*-hydroxyphényl-cétoparaconique : $C_{13}H_{12}O_6$, par condensation directe de l'aldéhyde salicylique avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique dans les mêmes conditions que celles qui viennent d'être décrites pour l'obtention de l'ester phényl-cétoparaconique lui-même. La réaction peut facilement s'établir en phase aqueuse, la solubilité de l'aldéhyde salicylique dans l'eau étant plus grande que celle du benzaldéhyde (2).

Mode opératoire. — On agite pendant trois heures une suspension aqueuse de 226 g. d'énolate de potassium de l'ester oxalacétique (1 mol.) avec 134 g. d'aldéhyde salicylique (1,1 mol.). La totalité de l'ester oxalacétique et de l'aldéhyde salicylique passe en solution aqueuse. On traite alors cette solution par 250 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o. Il se sépare une huile qui cristallise au bout de quelques instants. L'ester *o*-hydroxyphényl-cétoparaconique formé est essoré, lavé à l'alcool et séché : 174 g. Recristallisé dans l'alcool à 50 o/o, il se présente sous forme d'un solide blanc cristallisé qui se décompose vers 155°. Rendement 66 o/o.

Il donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge orangé

(1) H. Gault, *Loc. cit.*, p. 2.
(2) Beilstein, Reinecke, *Ann. der Chem.*, 128, 179.

beaucoup moins intense que celle de l'ester phényl-cétoparaconique. Avec la phénolphtaléine, il donne, en milieu alcalin, une coloration rouge orangé qui est probablement due à la présence de la fonction phénol dans la molécule.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 59,09 ; H, 4,87. — Calc. : C, 59,09 ; H, 4,55.

Titrimétrie. — Tr. : M, 263 et 266. — Calc. pour $C_{13}H_{12}O_6$: 264.

DEUXIÈME PARTIE

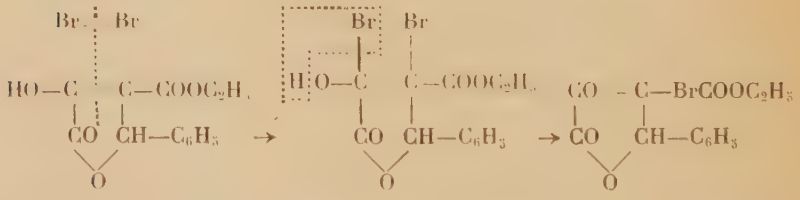
ÉTUDE DU COMPORTEMENT CHIMIQUE DES ESTERS ARYLCÉTOPARACONIQUES

CHAPITRE PREMIER

I. — ACTION DES HALOGÈNES

1° Bromuration de l'ester phényl-cétoparaconique (1). — Wislicenus avait déjà tenté de bromer l'ester phényl-cétoparaconique en solution dans le chloroforme, mais tous ses essais étaient restés négatifs (2).

Nous avons cependant pu facilement bromer cet ester *en milieu aqueux* et substituer à l'hydrogène acide du complexe β-cétonique un atome de brome. Nous avons ainsi obtenu l'ester phényl-bromocétoparaconique $C_{13}H_{11}O_5Br$.



(1) H. Gault et J. Suprin, *Loc. cit.*, p. 7.
(2) W. Wislicenus, *Loc. cit.*, p. 2.

La réaction a lieu aussi bien avec l'ester phényl-cétoparaconique lui-même qu'avec l'énolate de potassium correspondant.

Mode opératoire. — On met en suspension aqueuse 248 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) dans 2,5 litres d'eau (soit 1 partie d'ester phényl-cétoparaconique pour 10 parties d'eau). On fait ensuite couler du brome, goutte à goutte, à température ordinaire, en agitant énergiquement. La couleur jaune que le brome communique à la couche aqueuse permet de suivre la marche de l'opération.

La décoloration, très rapide au début, se ralentit vers la fin. Dès que cette coloration est devenue persistante, on considère la bromuration comme terminée. Cette persistance est généralement obtenue lorsque l'on a versé 130 g. soit seulement 80 o/o de la quantité de brome calculée par rapport à l'ester phényl-cétoparaconique mis en œuvre. Il s'est formé une huile que l'on sépare par décantation et extraction éthérée. Après lavage à l'eau puis avec une solution d'hyposulfite de sodium à 10 o/o pour éliminer toute trace d'acide bromhydrique et de brome, la solution éthérée, séchée sur sulfate de sodium, est évaporée au bain-marie. On recueille 295 g. d'une huile rouge orangé, indistillable sans décomposition, même sous vide de 3 mm. de mercure. La décomposition, de cette huile s'accompagne d'un dégagement de brome et d'une séparation d'acide benzoïque ainsi que d'un liquide à odeur fruitée très agréable.

Cette huile ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer immédiatement après la bromuration. Mais, au bout de quelques jours, on perçoit, au contraire, une faible coloration qui s'intensifie avec le temps. A la longue, il se forme au sein de l'huile des cristaux fondant à 104-105° et que nous avons identifiés avec l'ester phényl-cétoparaconique.

L'huile obtenue est donc un mélange d'ester phényl-cétoparaconique et, comme nous l'avons ultérieurement reconnu, d'ester phényl-bromocétoparaconique.

Tous les essais d'obtention de l'ester phényl-bromocétoparaconique pur ayant échoué, nous avons dû renoncer à le caractériser par les méthodes habituelles des dosages élémentaires. Ce sont les réactions de cet ester avec les alcalis qui nous ont confirmé son existence et sa constitution (voir p. 14 à 22).

Dérivé de la fonction cétone. — L'action de la phénylhydrazine ne conduit pas, comme on pourrait s'y attendre, à la phénylhydrazone ou à la phénylpyrazolone, mais détermine simultanément l'ouverture du cycle lactonique et la coupure acide du complexe β-cétonique avec formation d'ester α-bromocinnamique et d'oxalylphénylhydrazine (voir p. 21).

2° Chloruration de l'ester phényl-cétoparaconique. — La chloruration de l'ester phényl-cétoparaconique a lieu d'une façon analogue

à la bromuration, *en milieu aqueux*, par fixation du chlore en position 4, sur la double liaison énolique avec élimination simultanée d'acide chlorhydrique et formation de l'ester phénylchlorocétoparaconique $C_{13}H_{11}O_5Cl$.

Mode opératoire. — On forme une suspension aqueuse de 248 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) dans 2,5 litres d'eau (soit 1 partie d'ester phényl-cétoparaconique pour 10 parties d'eau). Puis, en agitant énergiquement, on fait passer un courant de chlore. La solution saturée de chlore est colorée en jaune. Lorsque l'augmentation de poids est de 91 g., la chloruration peut être considérée comme terminée bien que l'on n'observe généralement aucun changement dans l'aspect du produit initial, le produit final étant lui-même solide. Cependant, on note parfois une liquéfaction totale vers le milieu de l'opération, mais dans ce cas encore le produit final cristallise toujours. Il suffit alors d'essorer le produit obtenu et de le laver à l'eau jusqu'à disparition de toute trace de chlore et d'acide chlorhydrique dans l'eau de lavage ; on recueille 277 g. d'un produit blanc, fondant à 85-86° après recristallisation dans l'eau bouillante dans laquelle il n'est d'ailleurs que peu soluble, et ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer. Rendement 92 o/o.

Ce produit que nous avons caractérisé comme étant le monohydrate de l'ester phénylchlorocétoparaconique présente plusieurs différences avec l'ester phénylbromocétoparaconique :

D'une part, il est solide et cristallisé, d'autre part, nous sommes assuré qu'il ne contient plus d'ester phényl-cétoparaconique contrairement à l'ester phényl-bromocétoparaconique (voir p. 11) puisqu'il ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Le rendement est d'ailleurs presque quantitatif, ce qui implique la disparition totale de l'ester phényl-cétoparaconique.

L'ester phényl-chlorocétoparaconique est peu soluble dans l'eau à froid, mais davantage à chaud ce qui permet de le recristalliser.

Il faut cependant éviter de le laisser trop longtemps en contact avec l'eau bouillante, car il s'hydrolyse à la longue avec séparation d'acide oxalique et de benzaldéhyde (voir p. 13).

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 51,62 ; H, 4,32. — Calc. : C, 51,91 ; H, 3,99 pour $C_{13}H_{11}O_5Cl$, H_2O.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 11,40. — Calc. : 11,81.

Dérivé de la fonction cétone. — L'action de la phénylhydrazine détermine simultanément, comme pour l'ester phényl-bromocétoparaconique, l'ouverture du cycle lactonique et la coupure acide du complexe β-cétonique avec formation d'ester isochlorocinnamique et d'oxalylphénylhydrazine (voir p. 25).

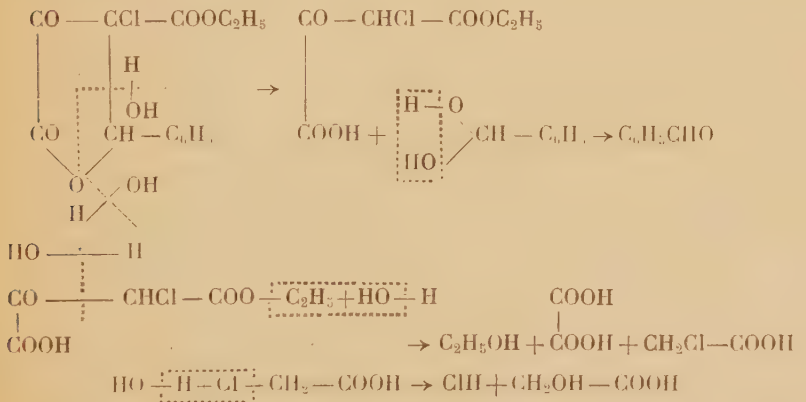
II. — ACTION DES AGENTS D'HYDROLYSE SUR LES ESTERS ARYL-HALOGÉNOCÉTOPARACONIQUES

A. — Action de l'eau.

Action de l'eau sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique. — Toutes les réactions des agents d'hydrolyse alcalins et acides avec les esters aryl-halogénocétoparaconiques ayant lieu en phase aqueuse, nous avons été amené à étudier séparément l'action de l'eau seule sur ces esters.

A la température ordinaire, même après un contact d'une quinzaine de jours, l'eau ne réagit pas avec l'ester phényl-chlorocétoparaconique d'ailleurs presque insoluble. A l'ébullition, il se produit une réaction d'hydrolyse qui aboutit à la formation de benzaldéhyde, d'acide oxalique, d'acide chlorhydrique et probablement d'acide glycolique et d'alcool.

Voici l'hypothèse que nous suggérons pour expliquer cette réaction :



L'action hydrolysante se porte en premier lieu sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel en déterminant l'ouverture du cycle lactonique avec formation du monoester monochloroxalacétique et, en même temps, la libération de l'aldéhyde primitif.

Le monoester monochloroxalacétique ainsi formé se décompose en alcool, acide oxalique et acide chloracétique (1). L'acide chloracétique est à son tour hydrolysé en acide glycolique (2).

---

(1) Peratoner, *Gazetta Chemica Italienna*, **22**, II, 38.
(2) Piria, *Ann. der Chem.*, **30**, 155.

N. B. — Nous n'avons pas décelé la présence de ce dernier acide dans les produits de cette réaction dont nous n'avons pas poursuivi l'étude approfondie. Mais nous admettons cette hypothèse comme d'autant plus vraisemblable que nous n'avons pas non plus identifié parmi ces produits ni le monochloracétate d'éthyle ni l'acide monochloracétique et que nous avons noté la présence d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse.

Mode opératoire. — On chauffe 60 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique avec 200 cm³ d'eau en vérifiant qu'il ne se produit aucun dégagement gazeux au cours de la réaction. Après 8 heures de chauffage, l'ester phényl-chlorocétoparaconique est presque entièrement transformé en un liquide que l'on reprend à l'éther après avoir neutralisé la forte acidité de la solution aqueuse par une solution saturée de bicarbonate de potassium. Après lavage à l'eau puis séchage sur sulfate de sodium, la solution éthérée abandonne par évaporation 18 g. d'un liquide neutre à odeur caractéristique de benzaldéhyde que l'on distille à la pression ordinaire.

Fraction 1 : 150-176° : 2 g. ;	Fraction 3 : 180-182° : 1 g.	
Fraction 2 : 177-179° : 13 g. ;	Résidu et pertes : 2 g.	Total : 18 g.

La deuxième fraction est identifiée avec le benzaldéhyde : Rendement 85 o/o.

On caractérise dans la solution aqueuse, neutralisée par le bicarbonate de potassium, la présence de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique.

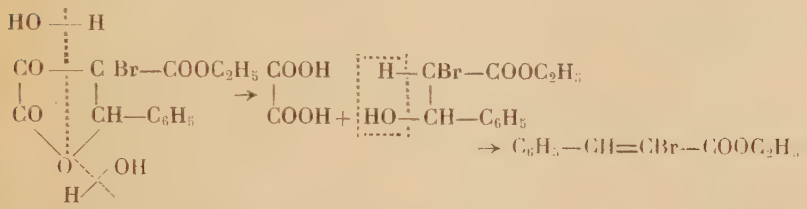
B. — Action des agents d'hydrolyse alcalins. Ester phényl-bromocétoparaconique.

1. — Action du bicarbonate de potassium [1]. — Nous avons cherché à utiliser le bicarbonate de potassium pour séparer l'ester phényl-bromocétoparaconique neutre de l'ester phényl-cétoparaconique acide sous forme de sel de potassium.

Or, le bicarbonate de potassium détermine une ouverture du cycle lactonique en même temps qu'une coupure acide du complexe γ-cétonique, avec formation d'acide oxalacétique et d'ester α-bromo

[1] H. Gault et J. Suprin, *Loc. cit.*, p. 7.

β-hydroxyphényl-propionique qui se déshydrate immédiatement en ester α-bromocinnamique.



Mode opératoire. — On agite pendant une demi-heure à la température ordinaire une solution éthérée de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 625 g. d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de potassium (2,5 mol.). La solution éthérée abandonne par évaporation un produit liquide neutre : 120 g. que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 158-167° : 9 g. ; Fraction 3 : 173-186° : 6 g.
Fraction 2 : 168-172° : 98 g. ; Résidu et pertes : 7 g. Total : 120 g.

Le point d'ébullition de la deuxième fraction et les analyses nous ont permis de l'identifier avec l'ester α-bromocinnamique (1). Rendement 94 o/o.

Dosage de C et de H : Tr. o/o : C, 50,91 ; H, 4,82. — Calc. : C, 51,76 ; H, 4,31.

Dosage de brome : Tr. o/o : Br, 30,91. — Calc. : 31,76.

Poids moléculaire (Cryoscopie dans l'acide acétique) : Tr. : 254. — Calc. pour $C_{11}H_{11}O_2Br$: 255.

2. — Action de la soude caustique 33 o/o à 0° (2). — L'action de la soude caustique concentrée à froid conduit directement à l'acide α-bromocinnamique, par le mécanisme qui vient d'être exposé précédemment.

$$C_{13}H_{11}O_5Br + 3NaOH \rightarrow C_2O_4Na_2 + C_2H_5OH + C_9H_6O_2BrNa.$$

Mode opératoire. — On verse par fractions, en agitant, 240 g. de soude caustique à 33 o/o (4 mol.) dans 128 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) en refroidissant par un mélange de glace et de sel. Il se sépare un produit solide. On continue à agiter pendant deux ou trois heures et on abandonne ensuite le mélange à la température ordinaire jusqu'à ce qu'il se prenne en masse. Il suffit de le

(1) Auschütz, Selden, *Ber. der deuts. Chem. Gesells.*, 20, 1384.
(2) Kinnicutt, *American Chemical Journal*, 5, 385.

traiter par 150 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o et de filtrer l'acide α-bromocinnamique (109 g.) qui, recristallisé dans l'eau bouillante ou dans l'alcool dilué (1) (2), fond à 130-131°. Rendement 96 o/o.

Les analyses confirment que nous avons bien obtenu l'acide α-bromocinnamique.

D'autre part, les eaux-mères chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-bromocétoparaconique mis en œuvre.

Dosage de C et de H : Tr. o/o : C, 47,21 ; H, 3,43. — Calc. : C, 47,58 ; H, 3,08.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 35,11. — Calc. : 35,20.

Poids moléculaire (Titrimétrie) : Tr. : 225 et 226. — Calc. : 227 pour $C_9H_7O_2Br$.

3. — Action de la soude caustique 10 o/o à 90° (12). — L'action hydrolysante des lessives de soude caustique diluées à 90° donne naissance à un mélange en proportions inégales d'acide phénylpropiolique et d'acétophénone.

Voici le mécanisme de la formation probable de ces deux composés :

1° *Mécanisme de la formation de l'acide phénylpropiolique.* — Une scission totale du groupe oxalique se manifeste en premier lieu par coupure acide du complexe β-cétonique et ouverture simultanée du cycle lactonique. La bromhydrine formée perd spontanément une molécule d'eau avec formation d'acide α-bromocinnamique qui, par élimination d'hydracide, se transforme en acide phénylpropiolique (3).

$$C_6H_5 - CBr = CH - COONa + NaOH \rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - COONa.$$

2° *Mécanisme de la formation de l'acétophénone.* — On peut donner de la réaction globale de passage de l'ester phényl-bromocétoparaconique à l'acétophénone, deux explications différentes basées sur la formation intermédiaire, au cours de la réaction, soit de l'acide benzoylacétique, soit du phénylacétylène. Ces deux composés sont en effet susceptibles d'engendrer l'acétophénone, le premier par décarboxylation, le deuxième par hydratation.

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - COOH \xrightarrow{-CO_2} CH_3 - CO - C_6H_5 \xleftarrow{+H_2O} C_6H_5 - C \equiv CH.$$

Acide benzoylacétique. — On conçoit qu'il puisse prendre naissance, à partir de l'ester phényl-bromocétoparaconique, par l'une ou l'autre des réactions suivantes.

---

(1) Kinnicutt, *Loc. cit.*, p. 15.

(2) Glaser, *Ann. der Chem.*, 154, 146.

a) Elimination préalable d'acide bromhydrique avec ouverture consécutive du cycle.

$$C_{13}H_{11}O_5Br + NaOH \rightarrow C_{13}H_{10}O_5$$

$$C_{13}H_{10}O_5 + 3NaOH \rightarrow C_2O_4Na_2 + C_2H_5OH + C_6H_5 - COH = CH - COONa$$

$$C_6H_5 - COH = CH - COONa \rightarrow$$

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - COONa + NaOH \rightarrow CO_3Na_2 + C_6H_5 - CO - CH_3.$$

Dans ce cas on peut admettre que la soude détermine en premier lieu l'élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, puis ensuite la scission du groupe oxalique par coupure acide du complexe β-cétonique et ouverture du cycle de l'acide lactone éthylénique formé.

L'acide benzoylacétique qui prend ainsi naissance se dédouble enfin en acétophénone et gaz carbonique (1).

b) Ouverture préalable du cycle avec élimination consécutive d'acide bromhydrique.

$$C_6H_5 - C \equiv C - COONa + H_2O \rightarrow C_6H_5 - COH = CH - COONa$$

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - COONa + NaOH \rightarrow C_6H_5 - CO - CH_3$$

On sait, d'après les travaux de Perkin (1), travaux que nous avons nous-même reproduits (voir p. 19) que l'acide phényl-propiolique s'hydrolyse très facilement, sous l'action de l'acide sulfurique ou des bases alcalines en acide benzoylacétique, lequel se décarboxyle spontanément en acétophénone (1).

N. B. — C'est ce mécanisme que nous considérons comme étant le plus vraisemblable.

Phénylacétylène. — Nous pouvons admettre, d'autre part, que l'acide phényl-propiolique engendre, par décarboxylation, le phénylacétylène susceptible de s'hydrater en acétophénone.

$$C_6H_5 - C \equiv C - COONa + NaOH \rightarrow CO_3Na_2 + C_6H_5 - C \equiv CH$$

$$C_6H_5 - C \equiv CH + H^2O \rightarrow C_6H_5 - COH = CH_2 \rightarrow C_6H_5 - CO - CH_3$$

L'acide phényl-propiolique, par perte d'une molécule de gaz carbonique, se transforme avec un bon rendement en phénylacétylène par simple chauffage à l'autoclave avec de l'eau à 120° (2).

D'autre part, Desgrez a réussi à hydrater en acétophénone le phénylacétylène en le chauffant pendant plusieurs heures avec de l'eau en tubes scellés à 325° (3).

---

(1) Perkin, *Journ. of the Chem. Soc. of London*, 1884, 45, 177.
Beckmann (Paul), *Ann. der Chem.*, 1891, 226, 17.
(2) Glaser, *Ann. der Chem.*, 154, 151.
(3) Desgrez, *Ann. de Chimie et de Physique*, [7], 3, 231.

N. B. — Cette température différant beaucoup de la température à laquelle a lieu la réaction décrite ci-dessous, nous ne considérons pas cette explication comme très vraisemblable.

Mode opératoire. — On chauffe au bain-marie pendant trois heures, en agitant un mélange de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 1 000 g. d'une lessive de soude à 10 o/o (3 mol.). La couche huileuse d'ester bromé disparaît progressivement ; on extrait à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau et à l'acide sulfurique étendu, sèche et distille l'éther. On recueille 3 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone qui distille à 200° (1) à la pression ordinaire.

Le produit obtenu a été identifié avec l'acétophénone. Rendement 5 o/o environ.

Par acidification des eaux alcalines, il se sépare 65 g. d'un produit solide blanc, acide, qui, recristallisé dans l'eau (2), fond à 136-137° et que nous avons identifié avec l'acide phényl-propiolique (3). Rendement 90 o/o.

Les eaux-mères chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-bromocétoparaconique mis en réaction.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 74,34 ; H, 4,21. — Cal. : C, 73,97 ; H, 4,11.
Poids moléculaire (titrimétrie) : Tr. : 146 et 147 ; Calc. : 146 pour $C_9H_6O_2$.

4. — Action de la soude caustique 33 o/o a 110°. — Nous avons cherché à rendre quantitative la formation d'acétophénone obtenue en faisant agir la soude à 10 o/o à la température de bain-marie sur l'ester phényl-bromocétoparaçonique (voir p. 16).

Nous y sommes parvenu en opérant dans les conditions suivantes :

Mode opératoire. — On porte à l'ébullition au bain d'huile un mélange de 66 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) et de 480 g. de soude caustique à 33 o/o (20 mol.), soit quatre fois la quantité théorique, et maintient à l'ébullition : 110° pendant deux heures. L'ester phényl-bromocétoparaconique se dissout immédiatement. Puis il se forme peu à peu une couche liquide à la surface de la solution. On extrait à l'éther, lave à la solution éthérée à l'eau, puis à l'acide sulfurique étendu, sèche et distille l'éther. On recueille 21 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone que l'on distille à la pression ordinaire.

Fraction 1 : 153-197° : 2 g. ; Fraction 3 : 203-230° : 1 g. ;
Fraction 2 : 198-202° : 16 g. ; Résidu et pertes : 2 g. : Total : 21 g.

---

(1) Bruhl, *Journal für Prakt. Chemie* [2], 50, 131.
(2) Glaser, *Ann. der Chem.*, 154, 141 ;
Haushofer, *Journal of the Chem. Soc. of London*, 45, 173.
(3) Glaser, *Ann. der Chem.*, 154, 140.

La première fraction semble essentiellement constituée par du benzaldéhyde dont elle a l'odeur caractéristique. La deuxième fraction est identifiée avec l'acétophénone.

Par acidification chlorhydrique des eaux-mères alcalines, il se dégage du gaz carbonique, en même temps qu'il se sépare 2 g. d'un solide blanc, acide, qui, recristallisé dans l'eau (1) fond à 136-137° (2) et que nous avons identifié avec l'acide phényl-propiolique. Rendement 7 o/o.

Action de la soude caustique 33 o/o sur l'acide phényl-propiolique. — Afin d'élucider le mécanisme de la formation de l'acétophénone à partir de l'ester phényl-bromocétoparaconique, nous avons repris les travaux de Perkin (3) et étudié l'action de la soude caustique concentrée sur l'acide phényl-propiolique.

Cette réaction engendre de l'acétophénone, ce qui justifie le mécanisme que nous avons admis pour expliquer les réactions précédentes (voir p. 16).

Mode opératoire. — On porte à l'ébullition au bain d'huile un mélange de 26 g. d'acide phényl-propiolique (1 mol.) avec 480 g. de soude caustique à 33 o/o (20 mol. soit 10 fois la quantité théorique) et maintient à l'ébullition pendant deux heures ; l'acide phényl-propiolique se dissout et il se forme peu à peu une couche liquide à la surface de la solution. On extrait à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau, sèche et distille l'éther. On recueille 23 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone, que l'on distille à la pression ordidaire.

Fraction 1 : 170-197° : 2 g. ; Fraction 3 : 203-210° : 1 g. ;
Fraction 2 : 198-202° : 18 g. ; Résidu et pertes : 2 g. ; Total : 23 g.

Le produit obtenu a été identifié avec l'acétophénone. Rendement 96 o/o.

5. Action de l'ammoniac. — En faisant agir l'ammoniac en solution aqueuse ou alcoolique sur l'ester phényl-bromocétoparaconique, nous avons noté une réaction identique à celle du bicarbonate de potassium avec formation d'ester α-bromocinnamique et d'oxalate d'ammonium.

$$C_{13}H_{11}O_5Br + 2NH_4OH \rightarrow C_2O_4(NH_4)_2 + C_{11}H_{11}O_2Br.$$

Mode opératoire. — A une solution de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) dans 150 cm³ d'éther on ajoute, en agitant et en refroidissant par de l'eau, 125 g. d'ammoniaque à 17 o/o

(1) Glaser, *Loc. cit.*, p. 18.
(2) Glaser, *Loc. cit.*, p. 18.
(3) Perkin, *Loc. cit.*, p. 17.

(2,5 mol.). Il se produit un fort échauffement en même temps qu'une précipitation immédiate d'oxalate neutre d'ammonium. Après filtration immédiate et lavage du précipité à l'éther, on décante la solution éthérée, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore au bain-marie. On recueille 122 g. d'un liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 155-168° : 8 g. ; Fraction 3 : 173-191° : 7 g. ;
Fraction 2 : 169-172° : 101 g. ; Résidu et pertes : 6 g. ; Total 122 g.

La deuxième fraction a été identifiée avec l'ester α-bromocinnamique (1).

6. Action du carbonate de calcium. — Nous avons, au cours de la bromuration de l'ester phényl-bromocétoparaconique, utilisé le carbonate de calcium précipité ou sous forme de marbre pour neutraliser l'acide bromhydrique libéré, au fur et à mesure de sa formation, afin d'obtenir un meilleur rendement.

Or, nous avons constaté, au cours de cette opération, qu'il se formait, avec tout au moins le carbonate de calcium précipité, de l'ester α-bromocinnamique et de l'oxalate de calcium.

$$C_{13}H_{11}O_5Br + CO_3Ca \rightarrow C_2O_4Ca + C_{11}H_{11}O_2Br.$$

Mode opératoire. — On agite une solution éthérée de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 75 g. de carbonate de calcium précipité (1,5 mol.). Après 10 heures d'agitation, on filtre et lave l'insoluble à l'éther. On décante la solution éthérée, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore au bain-marie. On recueille 125 g. d'un liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 139-168° : 12 g. ; Fraction 3 : 173-190° : 9 g. ;
Fraction 2 : 169-172° : 81 g. ; Résidu et pertes : 23 g. ; Total : 125 g.

On identifie la deuxième fraction avec l'ester α-bromocinnamique (1).

On note, au début de la distillation, une décomposition partielle du produit qui renferme encore un peu d'ester phényl-bromocétoparaconique. Cet ester est indistillable sans décomposition, ce qui explique l'importance du résidu et des pertes.

Ester α-bromocinnamique récupéré : 64 o/o.

L'insoluble est constitué par un mélange de carbonate de calcium qui n'a pas réagi et d'oxalate de calcium.

7. Action de l'oxyde de zinc. — Nos recherches en vue d'éliminer l'atome de brome de l'ester phényl-bromocétoparaconique par action

(1) Anschütz, Selden, *Loc. cit.*, p. 15.

de l'oxyde de zinc nous ont conduit à une réaction analogue à celles déjà exposées ci-dessus. Il se forme de l'oxalate de zinc et de l'ester α-bromocinnamique.

$$C_{13}H_{11}O_5Br + ZnO \rightarrow C_2O_4Zn + C_{11}H_{11}O_2Br.$$

Mode opératoire. — On agite une solution éthérée de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 60 g. d'oxyde de zinc pulvérulent (1,5 mol.). Après douze heures d'agitation, on filtre et lave l'insoluble à l'éther, puis à l'eau où il se dissout partiellement. Il ne reste plus alors sur le filtre que l'oxyde du zinc non entré en réaction.

La solution éthérée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium abandonne par évaporation 135 g. d'un liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 128-168° : 15 g. ; Fraction 3 : 173-190° : 8 g. ;
Fraction 2 : 169-172° : 70 g. ; Résidu et pertes : 42 g. ; Total : 135 g.

On identifie la deuxième fraction avec l'ester α-bromocinnamique (1).

Comme dans l'essai 6, on note, au début de la distillation, une décomposition du liquide due au fait qu'il renferme de l'ester phényl-bromocétoparaconique non entré en réaction avec l'oxyde de zinc. Ester α-bromocinnamique récupéré : 55 o/o.

Les eaux-mères renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester α-bromocinnamique obtenu.

8. Action de la phénylhydrazine. — En cherchant à préparer la phénylhydrazone de l'ester phényl-bromocétoparaconique, nous nous sommes rendu compte, comme nous l'avons déjà dit plus haut (voir p. 11) que la phénylhydrazine agissait comme les alcalis en déterminant simultanément l'ouverture du cycle lactonique et la coupure acide du complexe β-cétonique avec formation d'ester α-bromocinnamique et d'oxalylphénylhydrazine.

$$C_{13}H_{11}O_5Br + 2C_6H_8N_2 \rightarrow C_{14}H_{14}O_2N_4 + C_{11}H_{11}O_2Br.$$

La réaction entre phénylhydrazine et ester phényl-bromocétoparaconique est instantanée et fortement exothermique, elle est plus lente si l'on opère en solution alcoolique.

Mode opératoire. — A 33 g. d'une solution alcoolique d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) on ajoute 22 g. de phénylhydrazine (2 mol.). On agite, puis laisse reposer quelques heures. L'oxalylphénylhydrazine cristallise. Elle est essorée de la solution alcoolique et lavée à l'alcool : 25 g. Après recristallisation dans l'alcool

(1) Anschütz, Selden, *Loc. cit.*, p. 15.

à 50 o/o, elle se présente sous la forme d'un produit blanc, cristallisé en paillettes brillantes, inaltérables à l'air, et fondant vers 190° en se décomposant (1). Rendement en oxalylphénylhydrazine : 93 o/o.

La solution alcoolique évaporée laisse 23 g. d'un résidu liquide que l'on distille à 170° sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 157-168° : 2 g. ; Fraction 3 : 173-186° : 1 g. ;
Fraction 2 : 169-172° : 17 g. ; Résidu et pertes : 3 g. ; Total : 23 g.

On identifie la deuxième fraction avec l'ester α-bromocinnamique (2). Rendement en ester α-bromocinnamique : 94 o/o.

Ester phényl-chlorocétoparaconique.

Tous les agents d'hydrolyse alcalins réagissent sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique en conduisant à des résultats analogues à ceux déjà enregistrés pour l'ester phényl-bromocétoparaconique.

Aussi nous passerons sur le mécanisme de ces réactions, il suffira de se reporter à ce qui a déjà été exposé en détail à propos de l'étude de l'action des alcalis sur l'ester phényl-bromocétoparaconique.

1. — Action du bicarbonate de potassium

Mode opératoire. — On agite pendant une demi-heure à la température ordinaire une solution éthérée de 150 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) avec 625 g. d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de potassium (2,5 mol.). La solution éthérée abandonne par évaporation un produit liquide neutre : 100 g. que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 140-147° : 5 g. ; Fraction 3 : 153-172° : 7 g. ;
Fraction 2 : 148-152° : 85 g. ; Résidu et pertes : 6 g. ; Total : 100 g.

Le point d'ébullition de la deuxième fraction et les analyses permettent de l'identifier avec l'ester *iso*-α-chlorocinnamique (3).

La solution aqueuse renferme de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester *iso*-α-chlorocinnamique formée. Rendement 95 o/o.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 72,11 ; H, 5,72. — Calc. : C, 62,71 ; H pour $C_{11}H_{11}O_2Cl$: 5,23.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 16,43. — Calc. : 16,86.

---

(1) E. Fischer, *Ann. der Chem.*, **190**, 131.
Bulow, *Ber. der deuts. Chem. Gesells.*, **35**, 3688.
(2) Anschütz, Selden, *Loc. cit.*, p. 15.
(3) Walker James, *Journal of the Chem. Soc. of London*, **115**, 1246.

2. — Action de la soude caustique 33 o/o à 0°

Mode opératoire. — On verse par fractions, en agitant, 240 g. de soude caustique à 33 o/o (4 mol.) sur 150 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.), en refroidissant par un mélange de glace et de sel. L'ester phényl-chlorocétoparaconique se dissout. On continue d'agiter pendant deux ou trois heures, puis on abandonne le mélange à la température ordinaire jusqu'à ce qu'il se prenne en masse. Il suffit ensuite de le traiter par 150 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o et de filtrer l'acide *iso*-α-chlorocinnamique formé (88 g.) qui, recristallisé dans l'eau bouillante ou dans l'alcool dilué (¹), fond à 110-111° (¹) et (²). Rendement : 96 o/o.

D'autre part, les eaux-mères chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-chlorocétoparaconique mis en œuvre.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 58,72; H, 3,85. — Calc. : C, 59,18; H, 3,83 pour $C_9H_7O_2Cl$:

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 19,02. — Calc. : 19,45.

Poids moléculaire (Titrimétrie). — Tr. : 184 et 184. — Calc. pour $C_9H_7O_2Cl$: 182,5.

3. — Action de la soude caustique 33 o/o à 90°. — L'action hydrolysante des lessives de soude caustique concentrée à 90° donne naissance à un mélange en proportions inégales d'acide phénylpropiolique et d'acétophénone.

Le mécanisme de la formation de ces deux composés a déjà été exposé (voir p. 16).

Mode opératoire. — On chauffe au bain-marie pendant trois heures, en agitant, un mélange de 150 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) et de 600 g. de lessive de soude à 33 o/o (10 mol.), soit deux fois et demie la quantité théorique. La couche huileuse d'ester chloré fondu disparaît progressivement.

On extrait à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau et à l'acide sulfurique étendu, sèche et distille l'éther. On recueille 5 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone qui distille à 200° (³) à la pression ordinaire. Le produit a été identifié avec l'acétophénone. Rendement 2 o/o.

(¹) Michael Pendleton, *Journal fur Prakt. Chem.*, (2), **40**, 64.
(²) Mulliken, *Dissertation* (Leipzig 1890), 24.
Stoermer, Heymann, *Ber. der deuts. Chem. Gesells.*, **46**, 1252.
(³) Brühl, *Loc. cit.*, p. 18.

Par acidification des eaux-mères alcalines, il se sépare 61 g. d'un produit solide blanc acide qui, recristallisé dans l'eau (1), fond à 136-137° et que nous avons identifié avec l'acide phényl-propiolique (2). Rendement 90 o/o.

Les eaux-mères chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-chlorocétoparaconique mis en réaction.

4. — Action de la soude caustique 33 o/o a 110°

Mode opératoire. — On porte à l'ébullition au bain d'huile un mélange de 60 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) et de 480 g. de soude caustique (20 mol. soit quatre fois la quantité théorique) et maintient à l'ébullition pendant deux heures. L'ester phényl-chlorocétoparaconique se dissout immédiatement, puis il se forme peu à peu une couche liquide à la surface de la solution. On extrait à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau puis à l'acide sulfurique étendu, sèche et distille l'éther. On recueille 22 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone que l'on distille à la pression normale.

Fraction 1 : 156-197° : 1 g.; Fraction 3 : 203-225° : 2 g.;
Fraction 2 : 198-202° : 17 g.; Résidu et pertes : 2 g.; Total : 22 g.

La première fraction semble essentiellement constituée par du benzaldéhyde dont elle a l'odeur caractéristique. La deuxième fraction est identifiée avec l'acétophénone. Rendement : 92 o/o.

Par acidification chlorhydrique des eaux-mères alcalines, il se dégage du gaz carbonique en même temps qu'il se sépare 1 g. d'un solide blanc, acide qui, recristallisé dans l'eau (1), fond à 136-137° (2) et que nous avons identifié avec l'acide phényl-propiolique. Rendement : 3 o/o.

5. — Action de l'ammoniac

Mode opératoire. — A une solution de 150 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) dans 150 cm³ d'éther, on ajoute, en agitant et en refroidissant par de l'eau, 125 g. d'ammoniaque à 17 o/o (2,5 mol.). Il se produit un fort échauffement en même temps qu'une précipitation immédiate d'oxalate neutre d'ammonium. Après

(2) Glaser, *Loc. cit.*, p. 18.
(2) Glaser, *Loc. cit.*, p. 18.

filtration et lavage du précipité à l'éther, on décante la solution éthérée, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore au bain-marie. On recueille 102 g. d'un liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 142-147° : 3 g.; Fraction 3 : 153-168° : 5 g.;
Fraction 2 : 148-152° : 87 g.; Résidu et pertes : 7 g.; Total : 102 g.

On identifie la deuxième fraction avec l'ester *iso*-α-chlorocinnamique. Rendement : 97 o/o.

6. — Action de la phénylhydrazine. — Cette réaction conduit à l'ester *iso* α-chlorocinnamique et à l'oxalyl-phénylhydrazine.

En opérant en milieu alcoolique dans les conditions décrites on obtient l'oxalyl-phénylhydrazine avec un rendement de 85 o/o.

La solution alcoolique évaporée laisse 18 g. d'un résidu liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 140-147° : 1 g.; Fraction 3 : 153-169° : 1 g.;
Fraction 2 : 148-152° : 14 g.; Résidu et pertes : 2 g.; Total : 18 g.

On identifie la deuxième fraction avec l'ester *iso*-α-chlorocinnamique.

C. — Action des agents d'hydrolyse acides.

Cette étude a été faite uniquement sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique qui peut être plus facilement obtenu à l'état pur que l'ester phényl-bromocétoparaconique et nous pouvons admettre d'autre part que les réactions d'hydrolyse se développent parallèlement dans les deux cas.

1. Hydrolyse par l'acide chlorhydrique concentré, a la température ordinaire. — Tous les essais que nous avons tentés en vue d'hydrolyser à froid l'ester phényl-chlorocétoparaconique par l'acide chlorhydrique concentré, à température ordinaire, sont demeurés négatifs.

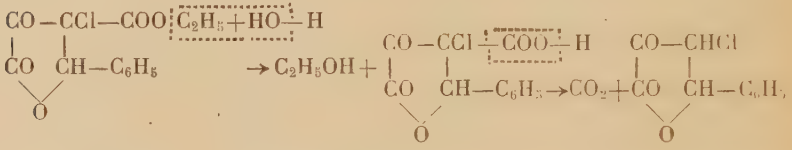
Mode opératoire. — On agite pendant plusieurs heures, à la température ordinaire, 29 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On n'observe aucune solubilisation apparente. On laisse reposer une quinzaine de jours en agitant de temps en temps.

Le produit solide non dissous, essoré (27 g.) et lavé, fond à 85-86°.

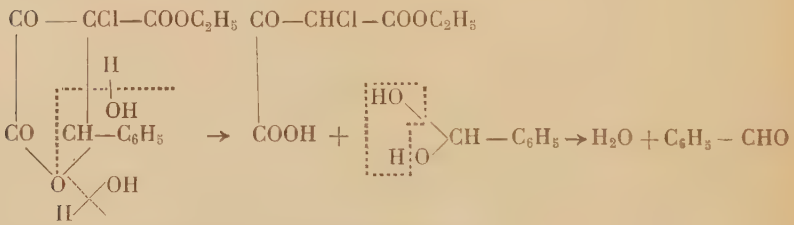
Son mélange avec l'ester phényl-chlorocétoparaconique fond également à 85-86°. La presque totalité du produit (93 o/o) est récupérée par essorage.

Il n'y a donc pas, dans ces conditions, d'action hydrolysante notable de l'acide chlorhydrique sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique.

2. Hydrolyse par l'acide chlorhydrique a la température du bain-marie. — Cette réaction donne naissance, comme on pouvait s'y attendre, à la phényl-chlorocétobutyrolactone par hydrolyse de la fonction ester de l'ester phényl-chlorocétoparaconique et décarboxylation consécutive.



Mais, à côté de cette réaction, il s'en produit une autre qui conduit au benzaldéhyde et à l'acide chloropyruvique.



L'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique porte sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel, et, par un mécanisme inverse de celui de la condensation ester oxalacétique-benzaldéhyde, détermine l'ouverture du cycle cétobutyrolactonique avec formation du monoester chloroxalacétique, et, en même temps, libération de l'aldéhyde primitif.

La fonction ester du monoester chloroxalacétique est elle-même hydrolysée et l'acide chloroxalacétique formé se dédouble en acide chloropyruvique et acide carbonique (1).

(1) L. J. Simon, *C. R.*, 1903, **137**, 856.
Fittig, *Ann. der Chem.*, 1904, **331**, 101.

Nous avons essayé de limiter le plus possible cette réaction qui a pour effet de diminuer le rendement en phényl-chlorocétobutyrolactone, produit que nous cherchions à préparer par cette voie. Le bilan de nos premiers essais s'établissait approximativement comme suit :

Phényl-chlorocétobutyrolactone.	Rendement 20 o/o
Acide chloropyruvique et benzaldéhyde . .	Rendement 80 o/o

Mode opératoire. — On chauffe au bain-marie 283 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) avec 500 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

Le dégagement de gaz carbonique commence dès que la température du bain-marie atteint 60°. On continue à chauffer vers cette température tant qu'il se produit un dégagement gazeux puis, à la fin de la réaction, on chauffe à 90°. On constate à ce moment la présence d'oxyde de carbone dans le gaz recueilli, qui brûle au contact d'une flamme. La réaction est terminée lorsqu'il s'est dégagé environ 22 litres de gaz. Le liquide s'est séparé en deux couches : couche supérieure constituée par la solution d'acide chlorhydrique et couche inférieure, huileuse, dense, formée par une solution de phényl-chlorocétobutyrolactone dans le benzaldéhyde.

Cette phényl-chlorocétobutyrolactone possédant un hydrogène acide, il est facile de l'extraire du benzaldéhyde en passant par l'intermédiaire de son sel de potassium insoluble dans l'éther.

On reprend donc le mélange à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à disparition de toute trace d'acide chlorhydrique et agitée à plusieurs reprises pendant une heure avec 500 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de potassium (1 mol. environ), puis évaporée. Le résidu de l'évaporation est un liquide neutre (49 g.) à odeur caractéristique de benzaldéhyde, que l'on distille à la pression ordinaire.

Fraction 1 : 155-176° : 3 g. ; Fraction 3 : 181-190° : 2 g. ;
Fraction 2 : 177-180° : 39 g. ; Résidu et pertes : 5 g. ; Total : 49 g.

On identifie la deuxième fraction avec le benzaldéhyde. Rendement 46 o/o.

Par acidification chlorhydrique des solutions bicarbonatées provenant du traitement de la solution éthérée, il se sépare un liquide qui cristallise. Par essorage, on recueille un solide blanc acide (101 g.) qui, après recristallisation dans l'eau ou dans l'alcool à 20 o/o, donne une coloration brun-noir avec le perchlorure de fer. Les analyses nous ont permis de l'identifier avec la phényl-chlorocétobutyrolactone. Rendement 48 o/o.

Par évaporation, au bain-marie sous vide, de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique qui a servi à l'hydrolyse de l'ester phényl-chlorocétoparaconique et reprise à l'éther du résidu, on obtient, après

évaporation de l'éther, un produit blanc cristallisé : (65 g.), acide fondant à 57-58°. Ce produit, très soluble dans l'eau et les solvants organiques, donne une coloration brun-noir avec le perchlorure de fer (1). Il a été identifié avec le monohydrate de l'acide chloropyruvique. Rendement 46 o/o.

Dans ces conditions, le bilan de la réaction s'établit comme suit :

Phényl-chlorocétobutyrolactone. . . .	Rendement 48 o/o.
Benzaldéhyde et acide chloropyruvique .	Rendement 46 o/o.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 57,00 ; H, 3,32. — Calc. : C, 57,61 ; H pour $C_{10}H_7O_3Cl$: 3,30.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 16,63. — Calc. : 16,86.

Poids moléculaire (titrimétrie) : Tr. : 206 et 209. — Calc. pour $C_{10}H_7O_3Cl$: 210,5.

Dérivés de la fonction cétone de la phényl-chlorocétobutyrolactone. — Phénylhydrazone. — Elle est obtenue en versant 11 g. de phénylhydrazine (1 mol.) dans une solution alcoolique de 22 g. de phénylchlorocétobutyrolactone (1 mol.). Il se produit un échauffement et une précipitation immédiate de phénylhydrazone : 24 g. Après lavage à l'alcool et recristallisation dans l'alcool, elle se présente sous la forme d'un solide blanc fondant à 119-120°.

Dosage d'N : Tr. o/o : N, 8,92. — Calc. : N, 9,32.

CHAPITRE II

ACTION DES AGENTS D'HYDROLYSE SUR LES ESTERS ARYL-CÉTOPARACONIQUES

A. — Action des agents d'hydrolyse alcalins.

Le cycle cétobutyrolactonique des esters aryl-halogéno-cétoparaconiques est beaucoup plus sensible à l'action des alcalis que celui des esters aryl-cétoparaconiques sur lequels, en effet, le bicarbonate de potassium et l'ammoniaque réagissent en conduisant exclusivement aux énolates correspondants de potassium et d'ammonium.

Action de la soude caustique sur l'ester phényl-cétoparaconique. — Wislicenus a déjà montré (2) que, sous l'action de la soude caus-

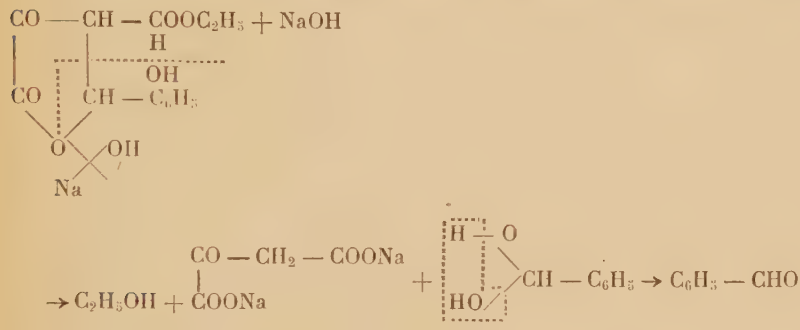
(1) M. Garino, A. Ceriseto, M. Berni, M. Brambilla, *Chemischen Zentralblatt*, 1923, I, 1448 ; 1930, II, 3739.

(2) Wislicenus, *loc. cit.*, p. 2.

tique, l'ester phényl-cétoparaconique se scindait en benzaldéhyde, acétate de sodium, oxalate de sodium et alcool éthylique.

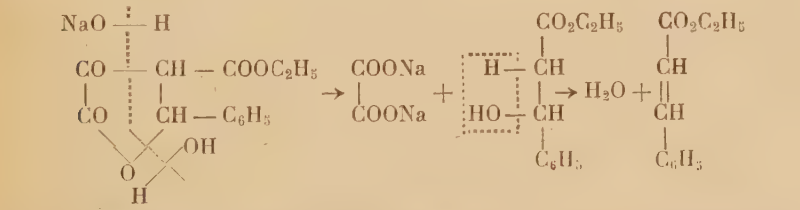
Pour expliquer cette réaction, on peut admettre deux hypothèses :

1° La première d'entre elles a déjà été imaginée par Wislicenus.



$$NaOOC-CO-CH_2-COONa + NaOH \rightarrow C_2O_4Na_2 + CH_3COONa$$

L'action de la lessive alcaline porte sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel et, par un mécanisme inverse de celui de la condensation ester oxalacétique-benzaldéhyde, détermine l'ouverture du cycle lactonique avec formation du monoester oxalacétique et, en même temps, la libération de l'aldéhyde primitif. La fonction ester du monoester oxalacétique est elle-même saponifiée et l'acide oxalacétique formé se dédouble en acide oxalique et acide acétique (1).



$$C_6H_5-CH=CH-CO_2-C_2H_5 + HO-Na \rightarrow C_6H_5-CH=CH-COONa + C_2H_5OH$$

$$C_6H_5-CH=CH-COONa + H_2O \rightarrow C_6H_5-CHO + CH_3COONa$$

2° On peut admettre également que la soude détermine en premier lieu l'ouverture du cycle lactonique en même temps que la coupure acide du complexe β-cétonique, avec formation d'oxalate de sodium

(1) Wislicenus, *Ann. der Chem.*, 246, 327.

et d'ester β-hydroxyphénylpropionique. Cet ester se déshydrate spontanément en ester cinnamique que la soude saponifie en cinnamate de sodium. Dans un deuxième temps, le cinnamate de sodium est hydrolysé en benzaldéhyde et acétate de sodium (1).

Pour vérifier cette deuxième hypothèse, nous avons pensé pouvoir limiter l'action hydrolysante de la soude caustique à la formation de l'acide cinnamique en nous plaçant dans des conditions appropriées. Mais tous les essais que nous avons pu entreprendre, à différentes concentrations en soude et différentes températures, ont toujours abouti aux résultats déjà observés par Wislicenus.

Les lessives diluées de soude caustique, à froid, laissent pratiquement le cycle cétobutyrolactonique inaltéré. Ce n'est qu'en utilisant les lessives concentrées qu'il se produit une réaction à la température ordinaire. A la température du bain-marie, au contraire, la réaction se produit très facilement avec des lessives de soude caustique même diluées à 4 o/o.

Mode opératoire. — On verse sur 50 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.), 320 g. d'une solution à 10 o/o de soude caustique (4 mol.). On observe la dissolution rapide de l'ester phényl-cétoparaconique en même temps qu'un dégagement de chaleur. On chauffe alors au bain-marie. La solution jaunit immédiatement et on perçoit l'odeur du benzaldéhyde. Au bout d'une heure de chauffage, la réaction est terminée. La solution sodique est extraite à l'éther. La solution éthérée après lavage à l'eau et séchage, abandonne par évaporation un liquide neutre (20 g.) à odeur de benzaldéhyde que l'on distille à la pression ordinaire :

Fraction 1 : 158°-176° : 1 g. ; Fraction 3 : 181°-187° : 1 g.
Fraction 2 : 177°-180° : 15 g. ; Résidu et pertes : 3 g. ; Total : 20 g.

La deuxième fraction a été identifiée avec le benzaldéhyde. La solution aqueuse renferme de l'oxalate de sodium en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-cétoparaconique mis en œuvre. Rendement 95 o/o.

B. — Action des agents d'hydrolyse acides.

Nous n'avons pas poursuivi cette étude d'une façon approfondie puisque notre but principal qui était la préparation des aryl-halogénocétobutyrolactones a été atteint par une autre voie (voir p. 26).

1. Action de l'acide sulfurique concentré a froid.

Mode opératoire. — On agite pendant plusieurs heures, à tempé-

(1) Michael Garner, *Amer. Chem. Journal*, 35, 265.

rature ordinaire, 25 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) avec 50 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après dissolution totale de l'ester phényl-cétoparaconique, on laisse reposer une quinzaine de jours en agitant de temps en temps.

Au bout de ce temps, la solution sulfurique est étendue d'eau. Il se précipite un produit solide blanc : 23 g., qui, après essorage, jaunit rapidement à l'air et se transforme en une résine infusible.

2. Action de l'acide chlorhydrique concentré a froid. — Tous les essais que nous avons tentés en vue d'hydrolyser à froid l'ester phényl-cétoparaconique par l'acide chlorhydrique concentré sont demeurés négatifs.

Mode opératoire. — On agite, pendant plusieurs heures, à la température ordinaire, 25 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On n'observe aucune solubilisation apparente. On laisse reposer une quinzaine de jours en agitant de temps en temps.

Le produit solide non dissous : 24 g., est essoré et lavé à l'eau (F. 104-105°). Le point de fusion du mélange avec l'ester phényl-cétoparaconique est également de 104-105°.

La presque totalité du produit (96 o/o) est donc récupérée après essorage.

3. Action de l'acide chlorhydrique a 50 o/o. — L'action de l'acide chlorhydrique à 50 o/o sur l'ester phényl-cétoparaconique donne lieu à une réaction d'hydrolyse fort complexe qui aboutit à un mélange de différents produits neutres et acides.

Les difficultés rencontrées dans la séparation de ces produits et par suite l'impossibilité d'identifier certains d'entre eux, ne nous ont pas permis d'enregistrer des résultats précis et nous nous contenterons de décrire la marche d'un de nos essais et de mentionner les produits que nous avons pu caractériser.

Mode opératoire. — On chauffe à 120° au bain d'huile 50 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) avec 200 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o. Il se produit un dégagement gazeux. Le gaz recueilli (9 litres) qui brûle au contact d'une flamme est analysé litre par litre. On y décèle la présence du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone.

La composition des 9 litres de gaz recueillis s'établit comme suit :

Gaz carbonique.	5,5 litres soit 1,22 mol. environ
Oxyde de carbone	0,8 litre soit 0,18 mol. environ
Air	2,7 litres

La réaction est terminée au bout de douze heures. Après refroidissement, il se sépare, au-dessous de la solution chlorhydrique, une couche visqueuse brun-noir que l'on reprend à l'éther.

La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à disparition de toute trace d'acide chlorhydrique et agitée avec 200 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de potassium (2 mol. env.), puis évaporée.

Le résidu de l'évaporation est un liquide neutre (6 g.) à odeur caractéristique de benzaldéhyde. Après distillation sous vide de 15 mm, on recueille 3 g. d'un liquide que l'on identifie avec le benzaldéhyde. Le reste du produit se décompose pendant la distillation.

D'autre part, la solution provenant du traitement bicarbonaté est agitée avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique à 30 o/o (2,5 mol.). Il y a séparation d'une couche visqueuse brun-noir (29 g.) que l'on décante et lave à l'eau par décantation pour enlever la majeure partie de l'acide chlorhydrique et dissout à chaud dans une petite quantité d'alcool à 90 o/o. Après refroidissement, il se sépare une faible quantité d'un produit jaunâtre (5 g) qui, après une deuxième recristallisation dans l'alcool à 90 o/o, fond à 104°-105° et que nous avons identifié avec l'ester phényl-cétoparaconique. Il reste donc dans le produit encore un peu d'ester phényl-cétoparaconique non entré en réaction.

La solution alcoolique évaporée sous vide, abandonne le même produit visqueux brun-noir (23 g.) dont nous n'avons pu établir la constitution.

N. B. — La solution chlorhydrique des eaux-mères provenant de la réaction n'abandonne qu'un faible résidu résineux par évaporation au bain-marie sous vide.

CHAPITRE III

1. — Action de l'acide hypochloreux sur l'ester phényl-cétoparaconique

Cette réaction conduit à l'ester phényl-chlorocétoparaconique par fixation d'une molécule d'acide hypochloreux sur la double liaison énolique de l'ester phényl-cétoparaconique.

$$C_{13}H_{12}O_5 + ClOH \rightarrow C_{13}H_{11}O_5Cl + H_2O.$$

Le chlore se fixe sur l'atome de carbone placé en α par rapport au carboxyle, l'hydroxyle se fixe sur l'atome de carbone porteur de l'hydroxyle énolique. Le composé formé, instable, se déshydrate immédiatement en ester phényl-chlorocétoparaconique. La réaction a lieu aussi bien avec l'acide hypochloreux libre qu'avec l'hypochlorite de sodium. Mais dans ce dernier cas, la soude libérée agit sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique en le transformant en oxalate de sodium et en ester *iso*-α-chlorocinnamique (voir p. 28).

Aussi, pour éviter cette réaction, avons-nous opéré en milieu acide

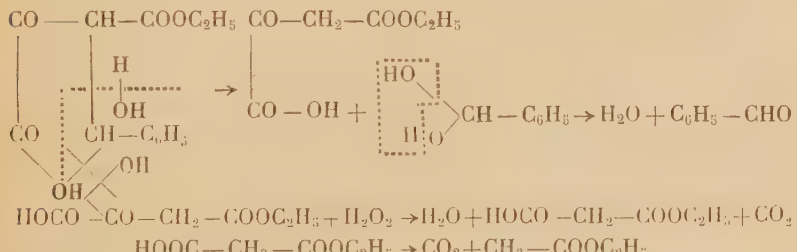
de façon à obtenir l'acide hypochloreux libre à partir de l'hypochlorite de sodium. Nous avons d'abord employé l'acide chlorhydrique mais le mauvais contact entre l'ester phényl-cétoparaconique et la solution nous lui a fait préférer l'acide acétique qui joue en même temps le rôle de solvant de l'ester phényl-cétoparaconique.

Mode opératoire. — Dans une solution de 50 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) dans 100 cm³ d'acide acétique cristallisable, on verse lentement, goutte à goutte, en agitant, 100 cm³ d'eau de javel à 58° (2,5 mol.). On laisse reposer la solution pendant une heure. Elle est ensuite étendue d'une ou deux fois son volume d'eau, puis extraite à l'éther. La solution éthérée, lavée et séchée, abandonne par distillation de l'éther un liquide (58 g.) qui cristallise en masse au bout de quelque temps en un produit blanc fondant à 85-86°. Le mélange de ce produit avec l'ester phényl-chlorocétoparaconique fond également à 85-86°. Le produit obtenu est donc effectivement l'ester phényl-chlorocétoparaconique. Rendement 96 o/o.

2. — Action de l'eau oxygénée sur l'ester phényl-cétoparaconique

En présence d'eau oxygénée, l'ester phényl-cétoparaconique subit une hydrolyse profonde dont les produits ultimes sont : le benzaldéhyde, l'acétate d'éthyle et l'acide carbonique.

Voici l'hypothèse que nous suggérons pour expliquer cette réaction :



L'action hydrolysante se porte en premier lieu sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel et par un mécanisme inverse de celui de la condensation ester oxalacétique-benzaldéhyde, détermine l'ouverture du cycle cétobutyrolatonique avec formation du monoester oxalacétique et en même temps libération de l'aldéhyde primitif (voir p. 28).

Le monoester oxalacétique ainsi formé se décompose en malonate acide d'éthyle et oxyde de carbone (1) lequel est immédiatement oxydé

(1) Wislicenus, *Ber. der deuts. chem. Gesells.*, 1894, 27, 795.

en gaz carbonique par l'eau oxygénée. Le malonate acide d'éthyle se dédouble à son tour en acétate d'éthyle et gaz carbonique (1).

Mode opératoire. — On chauffe au bain-marie 50 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) avec 50 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes (2,5 mol.). L'ester phényl-cétoparaconique fond et il se dégage du gaz carbonique. La réaction dure environ de 8 à 10 heures. La quantité de gaz carbonique recueillie (9 litres) correspond à deux molécules de gaz carbonique. Il s'est formé une couche liquide, plus dense que l'eau oxygénée, que l'on extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée, à l'eau et séchée, abandonne, par évaporation de l'éther, un liquide neutre (19 g.) à odeur caractéristique de benzaldéhyde que l'on distille à la pression normale.

Fraction 1 : 155-176° : 1 g.; Fraction 3 : 181-191° : 1 g.;
Fraction 2 : 177-180° : 15 g.; Résidu et pertes : 2 g.; Total : 19 g.

La deuxième fraction a été identifiée avec le benzaldéhyde. Rendement 90 o/o.

CONCLUSIONS

En définitive, si nous n'avons pu préparer la phényl-hydroxycétobutyrolactone comme nous nous le proposions, nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Nous avons préparé les esters phényl-β-bromo et β-chlorocétoparaconiques.

2° Nous avons démontré l'extrême fragilité du cycle cétobutyrolactonique, fragilité qui se trouve considérablement augmentée par la présence en position β d'un atome d'halogène.

3° Nous avons préparé à partir des esters phényl-halogénocétoparaconiques les acides et les esters α-halogénocinnamiques, correspondants, ainsi que l'acétophénone.

4° Par hydrolyse en milieu acide de l'ester phényl-chlorocétoparaconique, nous avons pu obtenir l'acide monochloropyruvique pur en l'absence de son homologue l'acide dichloropyruvique, dont il est assez difficilement séparable, la nature même de la réaction rendant impossible la formation de cet acide dichloropyruvique.

5° Enfin, nous avons obtenu la phényl-β-chlorocétobutyrolactone, à partir de laquelle il sera peut-être possible par des moyens appropriés de préparer la phényl-hydroxycétobutyrolactone par substitution d'un groupe hydroxyle à l'atome de chlore en position β.

---

(1) Heintzel, *Ann. der Chem.*, **139**, 132.
Hjelt, *Ber. der deuts. chem. Gesells.*, **27**, 1178.
Marguery, *Bull. Soc. Chim.*, [3], **33**, 544.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Fabrication industrielle
de l'eau oxygénée à haute concentration.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 juin 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1275, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2193. — 12-1950.